

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 401 611 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.11.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 32/00, C23C 30/00**

(21) Anmeldenummer: **90109913.5**

(22) Anmeldetag: **24.05.90**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) **Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung.**

(30) Priorität: **06.06.89 DE 3918380**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.90 Patentblatt 90/50

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
24.11.93 Patentblatt 93/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-82/01897
GB-A- 1 500 780
GB-A- 2 006 274
US-A- 4 275 124

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck GmbH & Co. KG**
Im Schleeke 78-91
D-38642 Goslar(DE)

(72) Erfinder: **Lugscheider, Erich, Prof., Dr.**
Steppenallee 201
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Eschnauer, Heinz, Prof, Dr.**
Gelnhäuser Strasse 15
D-6463 Freigericht 1(DE)
Erfinder: **Wilden, Johannes, Dr.**
Eckenerstrasse 51
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Büche, Frank, Dipl.-Phys**
Unter dem Dorf 64
D-7880 Bad Säckingen(DE)
Erfinder: **Meinhardt, Helmut, Dr.**
Lauberstrasse 21
D-7886 Murg-Hänner(DE)

(74) Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernverwaltung RP
Patente Konzern
D-51368 Leverkusen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 401 611 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen korrosions- und verschleißbeständigen Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff bestehend aus MCrAlY-Matrixmetall, wobei M Fe, Co und/oder Ni bedeutet und Y gegebenenfalls fehlen kann, mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselementen in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, sowie aus in das Matrixmetall eingelagerten Hartstoffpartikeln, ein Verfahren zur Herstellung dieses Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffes sowie dessen Verwendung.

In vielen modernen Industrieanlagen, wie z.B. bei der Energiegewinnung, der Müllverbrennung oder Kohlevergasung, müssen Anlagen-Bauteile gegen Hochtemperaturkorrosion und Verschleiß beständig sein oder durch geeignete Überzüge weitgehend davor geschützt werden.

Aus dem Bereich des Gasturbinenbaus, insbesondere der Flugtriebwerke, ist der Einsatz von Werkstoffen mit der allgemeinen Bezeichnung MCrAlY-Legierungen bekannt, wobei M ein Metall aus der Gruppe Eisen, Kobalt und Nickel oder Kombinationen dieser Elemente darstellt. Werkstoffe dieser Art sind beschrieben in den US-A-3 874 901, US-A-3 928 026, US-A-3 542 530 und US-A-3 754 903. Die Weiterentwicklung der MCrAlY-Legierungen mit dem Ziel, die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen, hat zu Edelmetallhaltigen Legierungstypen geführt. So wird in der US-A-3 918 139 eine MCrAlY-Legierung mit 3 bis 12 Gew.-% Platin oder Rhodium beschrieben, Platin-haltige Überzugsliegierungen auf NiCrAl-Basis haben in der Vergangenheit in vielen Fällen hervorragende Korrosionsbeständigkeit bewiesen.

Zur Verbesserung des Verschleißverhaltens der MCrAlY-Werkstoffe können gemäß den US-A-3 879 831 und US-A-4 124 737 den Basislegierungen unter anderem Hartstoffe wie Oxide und Nitride zugesetzt werden. Darüber hinaus ist aus der US-A-4 275 124 bekannt, das Verschleißverhalten von MCrAlY-Legierungen durch in - situ - gebildete Carbide oder durch zulegierte Carbide zu erhöhen.

In der US-A-4 275 090 ist Chromcarbid, Cr_3C_2 , als Zusatz genannt. Außerdem ist aus den US-A-4 117 179 und US-A-4 124 737 der Zusatz von TaC zu Ni-Cr- und Co-Cr-Werkstoffen zwar bekannt, der Einfluß von Tantal auf das Oxidations-Korrosionsverhalten wird aber vorwiegend als negativ beschrieben.

Die in die MCrAlY-Matrix eingelagerten Carbide reagieren aufgrund physikalischer und chemischer Eigenschaften dieses Verbundsystems unter den auftretenden Betriebstemperaturen mehr oder weniger stark in der Matrix. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und Carbide der 6. Nebengruppe (z.B. Cr_3C_2) werden bei gleicher Temperatur schneller abgebaut als die

der 4. Nebengruppe (z.B. TiC , NbC). Da der Wirkungsgrad vieler bei hohen Temperaturen arbeitenden Anlagen durch Temperatursteigerung weiter erhöht werden kann, sind jedoch hochtemperaturstabile korrosions- und verschleißbeständige Werkstoffe erforderlich.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Hochtemperatur-Stabilität der Verbundwerkstoffe aus MCrAlY-Matrix und Hartstoffen zu verbessern, um die Nachteile der bekannten Werkstoff-Kombinationen zu überwinden. Demgemäß sollen also temperaturstabile korrosions- und verschleißbeständige Legierungen zur Verfügung gestellt werden, die bei Temperaturen von 600 bis 1100 °C einsetzbar sind.

Es wurde nun gefunden, daß diese Bedingungen erfüllt werden durch einen MCrAl(Y)-Werkstoff (mit oder ohne Yttrium-Anteil), der neben Platin oder Rhodium Carbide der 4. und/oder 5. und/oder 6. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält. Es hat sich gezeigt, daß diese zusätzlichen Legierungs-Elemente die Abbau-Reaktionen der Carbide mit der Matrix stark verringern, so daß in die Matrix eingelagerte Carbidpartikel ihre verschleißhemmende Wirkung länger aufrechterhalten. Der Einsatz von Mischcarbiden ist ebenfalls möglich.

Die vom Platin zusätzlich ausgehende positive Wirkung in diesem Zusammenhang ist bekanntermaßen eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens durch verbesserte Oxidhaftung auf der Oberfläche. Der Platingehalt der MCrAlY-Matrix kann bis zu 15 Gew.-% betragen, der Carbidgehalt zwischen 0,01 und 75 Gew.-% variieren.

Gegenstand dieser Erfindung ist somit ein Korrosions- und verschleißbeständiger Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff bestehend aus MCrAlY-Matrixmetall, wobei M Fe, Co und/oder Ni bedeutet und Y gegebenenfalls fehlen kann, mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselemente in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, sowie aus in das Matrixmetall eingelagerten Hartstoffpartikeln in Form von Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben in Mengen von 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Carbid-Partikelgröße unter 50 µm. Die enthaltenen Carbid-Partikel sind kompakt. Entsprechende Matrixlegierungen des Typs MCrAlY mit Platin- und/oder Rhodiumzusätzen in Pulverform als Matrixwerkstoffe für Verbundwerkstoffe mit eindispersierten Hartstoffpulvern waren bislang noch nicht bekannt geworden.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen

Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe. Die erfindungsgemäßen MCrAlY-Hartstoff-Legierungen können bevorzugt durch Suspensionsverdüsen, mechanisches Legieren oder Mischen von Verbundpulver aus MCrAlY, Platin und/oder Rhodium und Hartstoffen in Form von Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben hergestellt werden, die 5 bis 15 Gew.-% Platin und/oder Rhodium und 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, Metallcarbidgehalt enthalten, erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe zur Herstellung von Oberflächenschutzschichten. Hierbei erfolgt die Verarbeitung der Pulver zu den Oberflächenschutzschichten bevorzugt durch Auftragsschweiß- oder thermische Spritzverfahren wie Plasmaspritzen, Pulverplasma-Auftragsschweißen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder Laser-Beschichten.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe zur Herstellung von Kompaktbauteilen, die durch Kompaktieren der pulverförmigen Ausgangsstoffe zu Bauteilrohlingen oder Bauteilen erhalten werden. Durch Kompaktierverfahren wie Sintern, heißisostatisches Pressen oder Spritzguß ist die Herstellung hochtemperaturbeständiger, abriebfester Bauteile möglich.

Sehr dichte, gut haftende Verbundschichten wurden durch Vakuumplasmaspritzen hergestellt. Sie sind auf Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit durch zyklisches Aufheizen auf 900 °C und Abkühlen auf 200 °C getestet worden. Der Aufheiz-, Temper- und Abkühlzyklus dauerte 80 Minuten. Als Grundwerkstoff wurde eine Nickelbasis-Superlegierung verwendet.

Nach 1000 Testzyklen (1333 Stunden) waren keine Anzeichen für einen Ausfall der Schichten - Durchbrüche oder Abplatzungen - zu erkennen.

Ein Vergleich zwischen platinfreier und platinhaltiger, mit Carbiden durchsetzter Matrix zeigt, daß der diffusionsbedingte Austausch zwischen Carbidgehalt und Matrixelementen bei Anwesenheit von Platin langsamer abläuft.

Durch Pulverplasmaauftragsschweißen und Plasmaspritzen wurden Schichten mit unterschiedlichen Gehalten an Hartstoffen hergestellt und damit das Abrasions-Verschleißverhalten gegen SiC-Scheiben der Körnung 600 als Gegenkörper ermittelt. Alle Matrix-Hartstoff-Kombinationen zeigten dabei ein ähnliches gegenüber der Hartstofffreien Matrix-Schicht verbessertes Verhalten. Die Zugabe von 75 Vol.-% Hartstoff bewirkt unabhängig von der Hartstoffart eine deutliche Verminderung der Verschleißrate. Je nach Hartstoffart beträgt der Verschleiß nur noch 55 bis 70 % der Verschleißrate

der reinen Matrix-Legierung.

MCrAlY-Platin-Hartstoff-Verbundpulver sind durch heißisostatisches Pressen (HIP) zu Kompaktkörpern verarbeitet worden. Die Auswertung von Verschleißuntersuchungen bestätigt die mit Hilfe der Schutzschicht gewonnenen Ergebnisse.

Patentansprüche

1. Korrosions- und verschleißbeständiger Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff bestehend aus MCrAlY- Matrixmetall, wobei M Fe, Co und/oder Ni bedeutet und Y gegebenenfalls fehlen kann, mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselementen in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% sowie aus in das Matrixmetall eingelagerten Hartstoffpartikeln in Form von Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben in Mengen von 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff.
2. Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Suspensionsverdüsen, mechanisches Legieren oder Mischen von Verbundpulver aus MCrAlY, Platin und/oder Rhodium und Hartstoffen in Form von Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben hergestellt werden, die 5 bis 15 Gew.-% Platin und/oder Rhodium und 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, Metallcarbidgehalt enthalten.
3. Verwendung der Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Oberflächenschutzschichten, die durch Auftragsschweiß- oder thermische Spritzverfahren wie Plasmaspritzen, Pulverplasma-Auftragsschweißen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder Laser-Beschichten erhalten werden,
4. Verwendung der Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Kompaktbauteilen, die durch Kompaktieren der pulverförmigen Ausgangsstoffe zu Bauteilrohlingen oder Bauteilen erhalten werden.

Claims

1. A corrosion- and wear-resistant high-temperature composite material consisting of MCrAlY

matrix metal, where M is Fe, Co and/or Ni and Y may optionally be absent, with platinum and/or rhodium as alloying elements in quantities of 5 to 15% by weight and of particles of hard material incorporated in the matrix metal in the form of carbides of the elements vanadium, niobium, tantalum, titanium, Zirconium, hafnium, chromium, molybdenum and/or tungsten and/or mixtures thereof in quantities of 0.01 to 75% by weight and preferably in quantities of 5 to 75% by weight, based on the high-temperature composite material.

2. A process for the production of the high-temperature composite materials claimed in claim 1, characterized in that they are produced by suspension spraying, mechanical alloying or mixing of composite powders of MCrAlY, platinum and/or rhodium and hard materials in the form of carbides of the elements vanadium, niobium, tantalum, titanium, zirconium, hafnium, chromium, molybdenum and/or tungsten and/or mixtures thereof which contain 5 to 15% by weight platinum and/or rhodium and 0.01 to 75% by weight and preferably 5 to 75% by weight metal carbide.
3. The use of the high-temperature composite materials claimed in claim 1 or 2 for the production of protective surface layers which are obtained by hard facing or by thermal spraying processes, such as plasma spraying, powder plasma hard facing, high-speed flame spraying or laser coating.
4. The use of the high-temperature composite materials claimed in claim 1 or 2 for the production of compact components which are obtained by compacting of the powder-form starting materials to blanks or to the actual components.

Revendications

1. Matériau composite pour hautes températures, résistant à la corrosion et à l'usure, consistant en un métal de gangue MCrAlY, M représentant Fe, Co et/ou Ni et Y pouvant le cas échéant manquer, avec du platine et/ou du rhodium en tant qu'éléments alliés en quantités de 5 à 15 % en poids, ainsi qu'en particules de matières dures occluses dans le métal de gangue sous la forme de carbures des éléments vanadium, niobium, tantale, titane, zirconium, hafnium, chrome, molybdène et/ou tungstène et/ou leurs mélanges, en quantités de 0,01 à 75 % en poids, de préférence de 5 à 75 % en poids, par rapport au matériau

composite pour hautes températures.

2. Procédé de préparation du matériau composite pour hautes températures selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on opère par projection en suspension, alliage mécanique ou mélange de poudres composites consistant en MCrAlY, platine et/ou rhodium et matières dures sous forme de carbures des éléments vanadium, niobium, tantale, titane, zirconium, hafnium, chrome; molybdène et/ou tungstène et/ou leurs mélanges, qui contiennent de 5 à 15 % en poids de platine et/ou de rhodium et de 0,01 à 75 % en poids, de préférence de 5 à 75 % en poids de carbures métalliques.
3. Utilisation du matériau pour hautes températures selon l'une des revendications 1 ou 2 pour l'application de couches protectrices superficielles, qu'on obtient par des techniques d'application par soudure ou des techniques de projection à la chaleur telles que la projection dans un plasma, la soudure par application de poudres dans un plasma, la projection à la flamme à haute vitesse ou le revêtement par laser.
4. Utilisation du matériau composite pour hautes températures selon l'une des revendications 1 ou 2 pour la fabrication de pièces de construction compactes qu'on obtient par compression des matières premières en poudre, en les pièces de construction crues ou finies.